

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-211254

(43)Date of publication of application : 29.07.2003

(51)Int.Cl.

B22C 7/02
C08F283/01
C08F299/02
C08G 59/20

(21)Application number : 2002-008518

(71)Applicant : SHONAN DESIGN KK

(22)Date of filing : 17.01.2002

(72)Inventor : MATSUOKA YASUHIKO

KITA TARO

MATSUMURA MINORU

ABE MINORU

SUZUKI HIDEKAZU

TANAKA MASAYUKI

FUJII MASATO

KAMATA KAZUKI

SAITO AKIO

KIKUCHIHARA MASATO

(54) PRECISION CASTING METHOD AND PRECISION CAST PRODUCT PRODUCED WITH THIS PRECISION CASTING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problems of a conventional wax pattern and to provide a resin pattern having good losing characteristics and high forming precision.

SOLUTION: In precision casting with a lost wax method, the resin pattern is used instead of the wax pattern. This resin pattern is formed by hardening reaction hardening resin liquid (B) containing 10 to 40 wt.% liquid plasticizer (A) within 5 min pot life at a room temperature. Further, the hardness at 80°C is in a range of 30 to 60 Shore D hardness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3637444

[Date of registration] 21.01.2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-211254
(P2003-211254A)

(43) 公開日 平成15年7月29日 (2003.7.29)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト [*] (参考) |
|---------------------------|-------|----------------|------------------------|
| B 2 2 C 7/02 | 1 0 1 | B 2 2 C 7/02 | 1 0 1 4 E 0 9 3 |
| C 0 8 F 283/01 | | C 0 8 F 283/01 | 4 J 0 2 7 |
| 299/02 | | 299/02 | 4 J 0 3 6 |
| C 0 8 G 59/20 | | C 0 8 G 59/20 | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-8518 (P2002-8518)

(22) 出願日 平成14年1月17日 (2002.1.17)

(71) 出願人 396015666

湘南デザイン株式会社
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号

(72) 発明者 松岡 康彦

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内

(72) 発明者 北 太郎

神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内

(74) 代理人 100069073

弁理士 大賀 和保 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精密鋳造法及び該精密鋳造法によって製造された精密鋳造品。

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、従来のロウ模型の問題点を解決すると共に、消失性能が良好であり且つ成形精度の高い樹脂模型を提供することにある。

【解決手段】 ロストワックス法による精密鋳造法において、ロウ模型の代わりに樹脂模型を用いると共に、この樹脂模型は、常温で液状の可塑剤 (A) を10～40重量%含有する反応硬化性樹脂液 (B) を可使時間5分以内で硬化させて形成される。また、80℃での硬度が、ショアーD硬度で30～60の範囲内とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロストワックス法による精密鋳造法において、

ロウ模型の代わりに樹脂模型を用いると共に、
該樹脂模型は、常温で液状の可塑剤（A）を10～40重量%含有する反応硬化性樹脂液（B）を可使時間5分



で示されるポリエーテル鎖を5～35重量%含有することを特徴とする請求項1記載の精密鋳造法。

【請求項3】 前記反応硬化性樹脂液（B）は、光によって硬化する光硬化性樹脂液であることを特徴とする請求項1又は2記載の精密鋳造法。

【請求項4】 前記反応硬化性樹脂液（B）は、熱によって硬化する熱硬化性樹脂液であることを特徴とする請求項1又は2記載の精密鋳造法。

【請求項5】 前記反応硬化性樹脂液（B）の可使時間は、可塑剤（A）が相分離ミクロ分散可能な時間に設定されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項6】 前記反応硬化性樹脂液（B）が硬化した樹脂模型は、80℃での硬度が、ショアーD硬度で30～60の範囲内とすることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項7】 前記反応硬化性樹脂液（B）は、中空バルーンを1～10重量%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項8】 前記反応硬化性樹脂液（B）は、炭素粉を1～10重量%含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の精密鋳造法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか一つに記載の精密鋳造法によって製造された精密鋳造品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明はロストワックス法による精密鋳造方法に関するものである。本発明はロストワックス法で用いられるロウ模型の欠点を樹脂模型にて根本的に改善しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】以下、従来技術として、先ずロストワックス法による精密鋳造法について説明する。

【0003】ロストワックス法とは、ロウ模型多量生産用金型に溶融したロウ成分を流し込み、冷却後脱型することによって鋳造物製品と同じ形状のロウ模型を製作する；ロウ模型の表面を耐火物で塗り固め、加熱してロウ模型を溶融流出せしめ、高温焼成にて完全に燃やし切り、空洞化した鋳型を製作する；その鋳型に溶融した合金を注湯し、冷却固化後、鋳型を砕いて鋳造物を取り出

以内で硬化させて形成されることを特徴とする精密鋳造法。

【請求項2】 前記反応硬化性樹脂液（B）が、化学構造式

【化1】

R : H or CH₃

n : 1-50

す；と言った製造工程を経るものである。

【0004】さらに詳しく説明すると、このロウ成分を金型に射出成形してロウ模型を製作するが、射出温度・射出圧力・射出圧力保持時間・冷却脱型温度等を適当に制御することによって一定品質のロウ模型を生産することができる。こうして製作されたロウ模型は一定温度の恒温室にて保管され、極力寸法精度の保持に注意を払わなければならない。そして、このロウ模型には、別途に作成した湯口模型がロウ付けによって一体に組み立てられる。組み立てられた模型全体は、ツリーと称せられている。このツリーの形状はそのまま湯口系方案となるので、その設計に当たっては溶融金属の性質、鋳物の大きさ形状、鋳造条件、ツリーからの切断性等多くの因子を考慮して設計されなければならない。

【0005】こうして製作されたツリーはコーティングスラリーへの浸漬・乾燥を繰り返して層状にコーティングされる。詳しく説明すると、このコーティングスラリーに用いられるバインダーとしては、コロイダルシリカ、エチルシリケート、ハイブリッド等があり、これらのバインダーにフィラーとして耐火物微粉末を配合して、前述したスラリーが形成される。そして、こうして形成されたスラリーに、ロウ模型を浸漬し引き上げ後スタック粒を振りかけて乾燥させる。尚、前記スタック粒としてはジルコサイドやモロカイト粒が使用される。こうした操作を数回繰り返すことによってコーティング作業が完了する。

【0006】次にオートクレーブ中において、120～150℃にて鋳型よりロウ模型を溶出せしめる。これを脱ロウと称している。この脱ロウの終わったシエル鋳型は、付着したロウや不完全燃焼のカーボン粉が取り除かれ、鋳型の強度を高めるために700～1000℃の高温焼成炉内において段階ごとに昇温され焼成される。こうして製作された鋳型へ溶融合金が鋳込まれ、冷却後ノックアウトマシンで鋳型を崩壊し、鋳物を取り出して湯道・せき等を切断除去し、ブラストにて付着残留耐火物が除去される。補修可能な部位は溶接にて補修し、グライNDERにて仕上げ後熱処理され鋳物合金の製品となる。

【0007】以上説明したロストワックス法に用いられる焼失模型については各種各様な研究開発が成されてき

た。まず、焼失模型として使用されるロウ模型のロウ成分としてはパラフィン、ロジン、カルナバワックス、テレフタル酸の配合物が一般的である。ロウ成分については鋳造便覧（日本鋳物協会編集）に詳細が記載されている。また最近では、特開平5-38549号で、ロウ成分にメラミン粉末を配合したロウ成分の有効性が報告されている。ロウ成分が高温熔融し脱ロウし易い特性をキープする限り、ロウ模型の機械的強度物性を向上せしめるには限界があると考えられる。焼失模型として、合成樹脂とロウ模型を積層合体させた方式が報告されて来た。特開平5-23791号はワックス表面に合成樹脂膜を形成させた焼失模型ある。特開平5-329174号は歯用綴模型を加熱熔融樹脂で製作し、焼失模型としたものである。特開平7-9084号は光硬化性樹脂シートにロストワックス台を積層した模型である。特開平7-299542号は綿糸や合成材料からなる刺繍模型にワックス・プラスチック材料・を塗布した焼失模型である。特開平7-47443号は光硬化性樹脂模型とか熱溶解樹脂積層模型を金型に挿入しロストワックスを射出成形した焼失模型である。特開2000-263186号は紫外線硬化樹脂模型にロストワックス台を積層した焼失模型である。このように、焼失模型の一部または全体に合成樹脂が用いられるようになってきたが、これは主にロウ模型の形状保持性向上、簡便な模型製作を狙ったものである。すなわち、造形工法のデジタル化が発達し、それに伴って光硬化樹脂や熱可塑性樹脂の造形への応用が進展した産物である。

【0008】このように、合成樹脂にて模型を製作し焼失模型として利用することは公知である。また、技術的に薄く小さい樹脂模型の場合には焼失模型として適応できる可能性はあるが、現実には樹脂模型は、精密鋳造業界では焼失模型として使用されていない。これは脱ロウ工程にて簡単に流失し難いこと、焼成工程にて燃焼しにくく残留灰分が多いためである。さらに、焼失模型に最も適応できる樹脂組成について検討・実用化した報告がないのが現状である。

【0009】一方、樹脂模型を製作するための材料及び工法の従来技術について以下に説明する。

【0010】樹脂模型を製作する従来技術は多種多様に存在する。基本となるのは木材やプラスチックの板棒を切削加工・接着加工にて製作する工法である。

【0011】鋳造模型を製作する木型業界では、寸法精度が良好な乾燥したホウの木、姫小松が好んで使用されている。模型製作時には木材の方向性を打ち消し歪みを回避するために、木材の方向性を交互に組み合わせることによって経日変化に対して精度の高い木型模型が製作されている。

【0012】プラスチック模型を製作するデザインモデル業界ではベークライト・アクリル・PP・塩化ビニール等の板棒を切削加工・接着加工にて製作される。最近

では、マイクロ樹脂バルーンをウレタン樹脂で固めた寸法精度・切削加工性に優れたケミカルウッドが多用され、CAD/CAMの急速な発達によって図面ではなくデータで模型形状を受注し、NCマシンで方向性の無いケミカルウッドを切削加工してケミカルウッドの模型を製作するようになってきた。

【0013】また、CADデータで模型形状を受注しコンピュータ制御した光線を硬化性樹脂に照射してドーナツ状態の樹脂硬化円盤を順次積み重ね3次元樹脂模型とする光造形法が普及して来た。この光造形法は切削加工無しにて中空3次元造形物がマシンで製作できる点に最大の特徴がある。

【0014】このようにして作成された1個の精密模型をマスターモデルとし、石膏反転とか樹脂反転にて石膏型・樹脂型を製作し、液状樹脂を注型・硬化せしめて樹脂模型を複製することにて複数個の樹脂模型を製作することができる。注型用液状樹脂としてはウレタン樹脂・エポキシ樹脂・不飽和ポリエステル樹脂・アクリル樹脂等が使用されている。要求される樹脂模型の性能を考慮し、樹脂材料が選択されるものである。

【0015】また、樹脂模型が製品として多量製造する場合には上記のような試作模型製作工法ではなく量産製作工法となる。すなわち、熔融させた熱可塑性樹脂を高温高压にて金型へ射出し冷却固化後脱型するインジェクション工法となる。2液反応性液状樹脂を金型へ射出し、金型内部で重合反応起こさせながら硬化させるRIM法も非常に有力な工法と成り、短期大量生産工法として工業化されている。

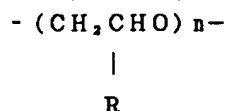
【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ロストワックス法にて精密鋳造品を製作する場合、焼失模型はロウ成分からなるロウ模型であるため、このロウ成分が高温時熔融流失しやすく、鋳型高温焼成工程にて燃焼焼失する性能に優れていると言った特徴を有するものの、近年精密鋳造物が複雑構造を呈するようになり、また厳しい寸法精度を要求される様になって来たことから、色々な課題が発生しており、ロウ模型では対応できない場合も発生しているのが現状である。

【0017】具体的には、これらロウ模型は、①ロウ模型はエッジが出にくい、②細いリブが立ちにくい、③細いリブは折れやすい、④肉薄部位は脱型時細心の注意を持って脱型しなければならない、⑤1mm以下とあまりにも薄い部位を持つロウ模型は製作に技術的限界が存在する等の問題点を有する。さらにまた、製作したロウ模型は表面硬度が低いため、傷つきやすい、寸法精度が甘い、持ち運び時落下衝撃にて損傷する、作成したロウ模型は夏場条件で形状変化を起こしやすいため、恒温室にて保存せねばならない等の問題点もあり、また、夏場、ロウ模型を移動する時は、細心の注意を払わなければならないという問題点もある。これらは、ロウ成分が比較

的低分子の有機物であり、80℃程度で軟化するというロウ成分特有の特徴に起因するものである。このようなロウ成分の特徴に起因する課題を改善するために、ロウ成分の組成変更による改善研究がなされているが、ロウ成分が常温よりやや高い温度での低融点有機物であり、常温にて結晶化・固化しているものであるがために、根本的に課題の解決には至っていないのが現状である。また焼失模型に樹脂模型が使用された例は数多く存在するが、焼失模型に適する樹脂組成を検討した報告は見当らない。

【0018】したがって、本発明は、精密鑄造に用いられる焼失模型として如何なる樹脂組成が最適であるのかを追求し、限定された範囲内の樹脂組成が焼失模型として有効であることを提唱するものである。ロウ模型の欠点である強度不足は樹脂模型とする事によって確実に改善される。しかしながら、樹脂模型が迅速に製作されなければ経済性が伴わないことも明らかである。また、最初から樹脂模型が大量生産に結びつくものではないが故



で示されるポリエーテル鎖を5～35重量%含有することにある。

【0022】また、前記反応硬化性樹脂液(B)は、光によって硬化する光硬化性樹脂液であることが望ましい。具体的には、光硬化性アクリル樹脂液又は光硬化性エポキシ樹脂液である。

【0023】さらに、前記反応硬化性樹脂液(B)は、熱によって硬化する熱硬化性樹脂液であっても良い。具体的には、熱硬化性ポリエステル樹脂液、熱硬化性アクリル樹脂液、熱硬化性ウレタン樹脂液、又は熱硬化性エポキシ樹脂液である。

【0024】さらにまた、前記反応硬化性樹脂液(B)の可使時間は、可塑剤(A)が相分離ミクロ分散可能な時間に設定されることが望ましい。

【0025】また、前記反応硬化性樹脂液(B)が硬化した樹脂模型は、80℃での硬度が、ショアーD硬度で30～60の範囲内とすることが望ましい。この範囲内の硬度に設定することによって、細かい部分の成形を精度良く行うことができる。さらに、前記反応硬化性樹脂液(B)は、中空バルーンを1～10重量%含有することが望ましく、また、炭素粉を1～10重量%含有することが望ましい。

【0026】さらにまた、前記樹脂液組成物は、ロストワックス法による精密鑄造法における焼失模型を形成するのに適している。

【0027】また、この樹脂液組成物からなる焼失模型を用いることによって、精密模型の形成を容易に且つ大量に製造することが可能となるものである。

に、少量他品種の樹脂模型を迅速に生産できることが工業化上重要である。そこで、金型・熱可塑性樹脂を用いたインジェクション方式ではなく、急速硬化する反応硬化性樹脂において、焼失模型としての樹脂組成の検討を積み重ねた。

【0019】これによって、この発明は、従来のロウ模型の問題点を解決すると共に、焼失性能が良好であり且つ成形精度の高い樹脂模型を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】したがって、この発明は、ロストワックス法による精密鑄造法において、ロウ模型の代わりに樹脂模型を用いると共に、該樹脂模型は、常温で液状の可塑剤(A)を10～40重量%含有する反応硬化性樹脂液(B)を可使時間5分以内で硬化させて形成されることにある。

【0021】また、前記反応硬化性樹脂液(B)が、化学構造式

【化2】

R : H or CH₃

n : 1-50

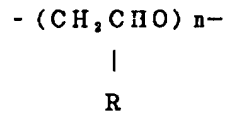
【0028】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について説明する。

【0029】本発明に使用する可塑剤(A)は、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温において液状のものが好ましい。可塑剤(A)としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的には、エステル系可塑剤としては、ジオクチルアジペート(DOA)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)が代表的である。その他、酢酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸イソペンチル、エチレングリコール安息香酸ジエステル、ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、プロピレングリコール安息香酸ジエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸ジエステル、エチレングリコールジオリエート、ポリエチレングリコールジオリエート、プロピレングリコールジオリエート、ポリプロピレングリコールジオリエート等が挙げられる。エーテル系可塑剤としては、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トロエチレングリコールジブチルエーテル、テトラ

エチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテルエステル系としては、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0030】尚、本発明に使用する可塑剤(A)においては、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温にて液状のものが好ましいと説明したように、樹脂系の化学反応に関与しない官能基を持つ化合物は可塑剤(A)と同様な作用をする物であることから、本発明に記載された可塑剤(A)に含まれるものである。例を挙げて説明すると、アクリルモノマーやアクリルオリゴマーをラジカル重合にてアクリル樹脂となす場合、分子末端に水酸基を持つポリエチレン



【0033】このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、この可塑剤(A)は、ポリエーテル鎖を最大80%含有することが望ましい。

【0034】次いで、本発明に使用される反応硬化性樹脂液(B)について説明する。

【0035】まず光にて急速硬化するアクリル樹脂液について説明する。この光で急速硬化するアクリル樹脂液は、アクリルモノマー・アクリルオリゴマーを主体に共重合性二重結合を有する化合物に光重合開始剤を配合して成るものである。例えば、アクリルモノマー・オリゴマーとしては、メチルアクリレート・エチルアクリレート・ブチルアクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート・メチルメタアクリレート・エチルメタアクリレート・ブチルメタアクリレート・2-エチルヘキシルメタアクリレート・エチレングリコールモノアクリレート・エチレングリコールモノメタアクリレート・ジエチレングリコールモノアクリレート・ジエチレングリコールモノメタアクリレート・トリエチレングリコールモノアクリレート・トリエチレングリコールモノメタアクリレート・ポリエチレングリコールモノアクリレート・ポリエチレングリコールモノメタアクリレート・プロピレングリコールモノアクリレート・プロピレングリコールモノメタアクリレート・ジプロピレングリコールモノアクリレート・ジプロピレングリコールモノメタアクリレート・トリプロピレングリコールモノアクリレート・トリプロピレングリコールモノメタアクリレート・ポリプロピレングリコールモノアクリレート・ポリプロピレングリコールモノメタアクリ

レングリコール類やポリプロピレングリコール類は、アクリルのラジカル重合には関与せず、硬化したアクリル樹脂の中に包含されることになる。また、エポキシ化合物のカチオン重合については、カチオン触媒の溶解を助けるためにポリエチレングリコール類やポリプロピレングリコール類が使用される。これらのポリエチレングリコール類やポリプロピレングリコール類は、分子末端に活性水素を有する水酸基を持つが、エポキシドのカチオン重合には関与せず、硬化したエポキシ樹脂に包含されることになる。このような場合においても、一種の可塑剤であると解釈し、本発明の可塑剤に含めるものとする。

【0031】また、可塑剤(A)は下記する化学構造式にて示されるポリエーテル鎖を含有するものが好ましい。

【0032】

【化3】

R : H or CH₃

n : 1-50

レート・多糖類のエチレンオキシド付加物のアクリレートやメタアクリレート、多糖類のプロピレンオキシド付加物のアクリレートやメタアクリレート、エチレングリコール類のモノアクリレートやモノメタアクリレートの末端水酸基をポリイソシアネートでジョイントしたウレタンアクリレート類・プロピレングリコール類のモノアクリレートやモノメタアクリレートの末端水酸基をポリイソシアネートでジョイントしたウレタンアクリレート類等が挙げられる。これらアクリルモノマー・オリゴマーは各種配合されて、3次元網目構造と成るように設計される。

【0036】前記光重合開始剤は、光エネルギーを照射することによってラジカルを発生し、アクリルモノマーやアクリルオリゴマーの二重結合をラジカル重合させるものである。光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ベンゾフェノン類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、アセトフェノン類としては、2, 2-ジエトキシアセトフェノン・2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン・4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン・2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン・p-ジメチルアミノアセトフェノン・p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン・p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノンが挙げられる。前記ベンゾイン類としては、ベンゾイン・ベンゾインメチルエーテル・ベンゾイン-n-プロピルエーテル・ベンゾイン-n-プロピルエーテル・ベンゾインイソプロピルエーテル・ベンゾインブチルエーテルが挙げられる。また、前記ベンジル類としては、ベンジル・ベンジルメ

チルケタール・ベンジル- β -メトキシエチルアセタール・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが挙げられる。さらに、前記ベンゾフェノン類としては、ベンゾフェノン・*o*-ベンゾイル安息香酸メチル・ミヘラズケトン・4,4-ジシクロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン類としては、チオキサントン・2-メチルチオキサントン・2-エチルチオキサントン・2-イソプロピルチオキサントン・2-クロロチオキサントン・2,4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

【0037】光で急速硬化するエポキシ樹脂液は、エポキシ基を含有する化合物に光カチオン重合開始剤を配合して成るものである。尚、エポキシ基を含有する化合物としては、芳香族エポキシ化合物・脂環族エポキシ化合物・グリシジルアミン系エポキシ化合物・オキサセン化合物が挙げられる。また、例えば、前記芳香族エポキシ化合物は、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類、それらのアルキレンオキサイド付加体・カプロラクトン付加体とエピクロヒドリンとの反応にて製造されるグリシジルエーテル化合物、及びノボラックエポキシである。具体的には、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールAに ϵ -カプロラクトン付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFに ϵ -カプロラクトン付加物のジグリシジルエーテル、及びフェノールノボラックエポキシなどが挙げられる。脂環族エポキシ化合物としては、シクロヘキセンオキサイド基やシクロペンテンオキサイド基を有するものであり、パラ(2,3-エポキシシクロペンチル)-フェニルグリシジルエーテル、(2,3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、また水添ビスフェノールAや水添ビスフェノールFのジグリシジルエーテル等が挙げられる。グリシジルアミン系エポキシ化合物としては、芳香族アミンとエピクロヒドリンから成るNN-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジラルアミノフェノール、テトラグリシジルキシリレンジアミン等が挙げられる。また、反応性希釈剤として分子中に1個のエポキシ基を含有する単官能エポキシも使用される。例えば、芳香族1価アルコール、フェノール類、又はそれらのアルキレンオキサイド付加物、カプロラクトン付加物の誘導体とエピクロヒドリンとの反応によ

って製造されるグリシジルエーテル、あるいは分子内に1個のシクロヘキセン、シクロペンテン環を有する化合物を過酸化水素や過酢酸などの適当な酸化剤でエポキシ化することにて得られるモノシクロヘキセンオキサイド、モノシクロペンテンオキサイド含有化合物のようなモノ脂環属エポキシ、脂肪族長鎖1塩基酸のモノグリシジルエステル等である。また、エポキシと類似化学構造を有するオキセタン化合物も有効である。このオキセタン化合物は、オキセタン環を分子内に1個以上有する化合物であり、例えば特開平8-277385号公報に記載されている化合物等を挙げることができる。市場では東亜合成化学工業(株)製のOXA・HOX・PHO・DOX・XDO等が挙げられ、2官能オキセタン化合物であるDOXやXDOが好ましい。これら多官能エポキシ、オキセタン化合物は各種が配合され、場合によっては単官能エポキシを反応性希釈剤として組み合わせられ、3次元網目構造と成るように設計される。

【0038】光カチオン重合開始剤は、光エネルギーを照射することによってカチオンを発生し、エポキシやオキセタンをカチオン重合させるものである。光カチオン重合開始剤には、オニウム塩類が一般的に使用される。オニウム塩類としては、アリールジアゾニウム塩類、ジアリールヨードニウム塩類、スルホニウム塩類等がある。具体的には、特開昭50-151996号公報記載のハロニウム塩、特開昭49-17040号公報記載の芳香族ジアゾニウム塩、特開昭56-149402号公報記載のオキソスルホニウム塩、特開昭50-151996号公報、特開昭52-30899号公報記載の芳香族オニウム塩、鉄/アレン錯体なども有効である。

【0039】次いで、熱にて急速硬化するポリエステル樹脂液、アクリル樹脂液、ウレタン樹脂液、エポキシ樹脂液について説明する。

【0040】熱にて急速硬化するポリエステル樹脂液は、不飽和二重結合を有するポリエステル(不飽和ポリエステルと称されている)とビニルモノマーから成る樹脂液とから成るものである。前記不飽和ポリエステルは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、のごとき不飽和二塩基酸と低分子ジオールであるエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等とのエステル化にて得られるものである。不飽和二塩基酸と低分子ジオールの反応モル比を調整しエステル化の度合いを調整することによって、分子量の調整、不飽和二重結合含有量の調整、末端官能基であるカルボン酸の調整を行い、各種の不飽和ポリエステルが製造される。ビニルモノマーは、分子内に二重結合を有した重合性単量体であり、スチレン・ビニルトルエンなどが挙げられる。不飽和ポリエステルは、分子内に二重結合を持つエステル系オリゴマーであると言えるものであり、ビニルモノマーは反応性希釈剤とも言えるものである。

【0041】不飽和ポリエステルとビニルモノマーから成るポリエステル樹脂液を硬化させる硬化触媒としては、一般に過酸化物が使用され、ベンゾイルパーオキサイド・パラクロロベンゾイルパーオキサイド・メチルエチルケトンパーオキサイド・シクロヘキサノンパーオキサイド・ジメチルパーオキサイド・クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。過酸化物は熱にて分解しやすくラジカルを発生する。このラジカルによって不飽和ポリエステルの二重結合やビニルモノマーの二重結合がラジカル連鎖重合を起こすものである。これら過酸化物は通常可塑剤(A)と安定剤が配合され、硬化剤ペーストとして市販されている。

【0042】使用時において、ポリエステル樹脂液成分に硬化剤ペーストを使用直前に少量混合して使用される。硬化剤ペーストの有効成分である硬化触媒つまり過酸化物の熱分解の速さを調整するものが硬化促進剤であり、硬化促進剤としてジメチルアニリンに代表されるアミン類とか、ナフテン酸コバルトに代表される金属石鹸が使用される。硬化促進剤は通常ポリエステル樹脂液成分に前もって適量配合されるものである。

【0043】このように設計されたポリエステル樹脂は2液混合後、硬化触媒と硬化促進剤のバランスを取った過酸化の分解によってラジカル重合を行わせ硬化をスムーズに遂行し、3次元立体網目構造を取らせる設計となっている。

【0044】熱にて急速硬化するアクリル樹脂液は、前記した光で急速硬化するアクリル樹脂液と同様であり、アクリルモノマー・アクリルオリゴマーを主体に共重合性二重結合を有する樹脂液と熱にてラジカルを発生する熱ラジカル発生剤の2成分からなるものである。熱ラジカル発生剤は前記熱にて急速硬化するポリエステル樹脂の説明にて記載したものである。

【0045】熱にて急速硬化するウレタン樹脂液は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分の2成分からなるものである。ポリイソシアネート成分は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であり、ポリオール成分は1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能期であり、活性水素を持つ水酸基や、アミノ基や、チオール基と反応する。アミノ基及びチオール基は瞬間的に反応するために、反応性に乏しいイソシアネート成分や、反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定して適応されるが、反応があまりに早いために、その組み合わせは限定されている。

【0046】ポリイソシアネート成分としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートがある。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは、製造時の化学反応上、各種異性体の混合

物として得られ、工業的には、2, 4-体と2, 6-体の混合比によりTDI-100(2, 4-TDI 100%)、TDI-80(2, 4-TDI 80% 2, 6-TDI 20%)、及びTDI-65(2, 4-TDI 65% 2, 6-TDI 35%)が市販されている。ジフェニルメタンジイソシアネートも、製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には、純MDIとポリメリックMDIがある。純MDIとは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体である。純MDIは蒸留にて単離され、釜残としてポリメリックMDIが残る。ポリメリックMDIは製造条件によって多核体数が異なるために、各種のポリメリックMDIが各メーカーより市販されている。また、ナフタリン核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートキシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネートが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートを水添した水添キシリレンジイソシアネートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

【0047】ポリイソシアネートは反応性に富み、特に揮発性のあるポリイソシアネートは毒性が強いため、色々な変成を施して使用される。ウレタン変性、二量化、三量化、ポリカルビジイミド化、ウレア変性、プレポリマー化、ブロック化などがある。これらはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントさせて、末端にイソシアネート基を残したものである。

【0048】ポリオール成分としては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ブタジエンポリオールがある。低分子ポリオールとしては、エチレングリコール・プロピレングリコール・1-4ブタンジオール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタエリスリトールなどが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加した各種分子量のポリエーテルポリオールが市販されている。エチレンオキサイド単独付加、プロピレンオキサイド単独付加、混合付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸基は1級・2級となる。これによって末端水酸基の反応性が異なり、さらに前記付加鎖がエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドによって親水性が異なることから、各種各様のポリエーテルポリオールが市販されている。

【0049】アミンポリオールは、アンモニア・エチレンジアミン等の低分子アミンにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させたものである。これによって分子内に3級窒素を含有することになり、イソシア

ネートの反応性を促進させる効果を保有したポリオールとなる。急速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。

【0050】ポリエステルポリオールは、二塩基酸と低分子ジオールをエステル化にて分子末端を水酸基としたものである。二塩基酸と低分子ジオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリオールの少量使用などにて多種多様なポリエステルポリオールとなる。また、 ϵ -カプロラクタムの開環重合にて得られるラクトンポリエステルポリオールもある。これらにアルキレンオキシドを付加することによって、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖を持ったものもあり、非常に多様性があるものである。

【0051】アクリルポリオールは、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類が選択され、分子量が調整された各種のアクリルポリオールが市販されている。造膜するレベルまで重合度を上げ、高分子化し、有機溶剤に溶解せしめた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートによって、わずかな架橋を行うことで耐候性に優れた塗料となる。ブタジエンポリオールは、末端に水酸基を含有するブタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールである。

【0052】ポリオール成分とポリイソシアネート成分のウレタン化反応を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクチル酸亜鉛・オクチル酸鉛やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、等が挙げられる。アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、NN-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。

【0053】ポリイソシアネート成分とポリオール成分との配合量は、NCO基数とOH基数を計算し、通常NCO基数とOH基数の比率(NCO/OH)が1.0近辺に成るように設計される。(NCO/OH)=1.0とは、イソシアネート基と水酸基の数が同数であり、きっちと反応が終了する設計であり、つまり最高の強度を発現する領域である。本発明ではポリイソシアネート成分の平均官能基数を3.0以上ポリオール成分の平均官能基数を3.0以上と多官能とすることにて(NCO/OH)は0.7-1.0に設定されている。好ましくは0.7-0.9である。より好ましくは0.75-0.85である。これによって、ポリイソシアネート成分の単位当たりの使用量を減じることができるので、焼失模型とした場合高温時、軟化・溶融・分解・燃焼が起こりやすい特徴が発現する。

【0054】熱にて急速硬化するエポキシ樹脂液は、エポキシ化合物成分とエポキシ硬化剤成分の2液からなる

ものである。尚、このエポキシ化合物成分とは、上述された光にて急速硬化するエポキシ基を含有する化合物と同じである。

【0055】エポキシ硬化剤は、エポキシ基とスムーズに硬化するポリアミン類、ポリアミンアミド類、液状ポリメルカプタン類である。ポリアミン類としては、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミンが挙げられる。これらのアミン類中、低分子アミンはかぶれを起こしやすいので、いろいろな変性体として使用されている。一方、芳香族ポリアミンは反応が遅いので適応が難しい。脂肪族ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシレンジアミン等が挙げられる。脂環族ポリアミンとしては、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス〔4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル〕メタン、N-アミノエチルピペラジン、スピロエーテル構造を持つジアミン等が挙げられる。

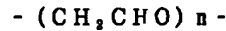
【0056】これらポリアミンの変性体としては、2官能エポキシと過剰のポリアミンを半比させたアミンアダクト、ポリアミンにエチレンオキシド・プロピレンオキシドを付加したアダクト、ポリアミンとアクリロニトリルにてシアノエチル化された付加物等が挙げられる。また、ポリアミドとしては、ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミンをアミド化し更に分子内脱水を起こさしめてイミダゾリン環を生成せしめて低粘度化したものが市販されている。これらは一種のアミンオリゴマーと言えるものである。

【0057】これらのポリアミン類やポリアミド類は室温近辺でゆっくりとエポキシ化合物と反応するが、10℃以下になると極端に反応が遅くなる。8℃を下回ると殆ど反応が進行しない。そこで反応促進剤として3級アミンとフェノール誘導体が添加され、反応が促進される。また、エポキシ成分にアクリルモノマーを少量添加しておき、硬化剤成分と混合された時アクリルモノマーと硬化剤であるアミン類の付加反応は低温で起こり、その発熱を利用してエポキシ化合物とアミン類の反応を促進させる方法も有効である。急速硬化する硬化剤はやはり液状ポリメルカプタンである。これも3級アミンを硬化促進剤として添加しておく事が必要である。液状ポリメルカプタン類はメルカプタンの悪臭がつきまとうため、ポリアミン類やポリアミド類との併用が好ましい。

【0058】このように、急速硬化する反応硬化性樹脂(B)は、光で硬化するアクリル樹脂・エポキシ樹脂、熱で硬化するポリエステル樹脂・アクリル樹脂・ウレタン樹脂・エポキシ樹脂であり、急速硬化、スムーズな流動性及び程良い硬度を持たせるために、各成分の調整・硬化触媒の添加・安定剤の添加・消泡剤の添加・反応性

希釈剤の添加・染料顔料の添加による着色・可燃性ファイラーの添加等が成されるものである。場合によっては有機溶剤にて希釈されても良い。

【0059】この反応硬化性樹脂(B)は下記する化学



|

R

【0061】このポリエーテル鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・燃焼し易い化学構造であり、反応硬化性樹脂(B)は、ポリエーテル鎖を5-35%含有することが望ましい。

【0062】可燃性ファイラーとしては、中空バルーン又は及び炭素粉を1-10%含有せしめることが有効である。中空樹脂バルーンは、真比重0.15~0.50g/cc、粒径15~100 μm の軽量微粒末であり、UCAR Phenolic Micro balloon(ユニオンカーバイト社製)など、マツモトマイクロスフェア(松本油脂製薬(株)製)によって市販されているものである。

【0063】こういった中空樹脂バルーンを含有せしめることは、樹脂模型に空気を埋め込むことになり、脱ロウ工程・焼成工程にて分解流出・燃焼を促進し、残留灰分が少なくなるといった効果が発現する。中空バルーンの含有量は1~10重量%であることが望ましい。10重量%以上になると、反応硬化性樹脂液(B)ががさつき、スムーズな流動性が得られにくくなるからである。さらには、3~8重量%であることが望ましい。

【0064】炭素粉とはカーボン粉つまり炭の粉である。炭素粉を含有せしめることは、樹脂模型の一部を可燃性の炭としたことになり、高温時燃焼し易く、残留灰分が少なくなる。また、炭素粉は、1-10%含有されることが望ましい。炭素粉の含有量が10%以上となると、反応硬化性樹脂液(B)の粘性が増加し流動性がえられなくなるからである。さらには、1-3%であることが望ましい。

【0065】また、この発明は、樹脂液組成物によって成形された焼失模型によって、脱ロウ工程・焼成工程にてスムーズに分解流出燃焼にて焼失し、多量の灰分が残留せず、ヘヤクラック・亀裂のない鋳型を製作できることを最大のポイントとした。そのために、常温液状の可塑剤(A)を配合し高温時流出し易くすることを目的とした。

【0066】従来の方法において、常温で液状の可塑剤(A)を高含有させると、可塑剤(A)が樹脂模型の表面へブリードし、ベタツキ・タックが発生するという問題点があり、この問題点を解消すると共にできるだけ可塑剤(A)を高含有させるには、可使時間5分以内にて急速硬化せしめ、可塑剤(A)が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にマイクロ分散状態にて閉じこめられる状態と成すことが有効である。この様な

構造式にて示されるポリエーテル鎖を含有するものである。

【0060】

【化4】

R : H or CH₃

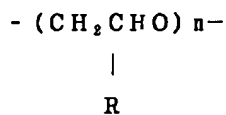
n : 1-50

相分離マイクロ分散構造は、蜂の巣状の硬化樹脂の中に可塑剤(A)が有効に保持される構成である。言い換えると、蜂の巣状の硬化樹脂は強度物性に優れた構造であり、可塑剤(A)を蜂の巣内に大切に保存し、外部へ放出しない構造であるといえる。したがって、可塑剤(A)は硬化物表面ににじみ出し、タック発生を引き起こすことはない。相分離マイクロ分散構造を取らない時は、可塑剤(A)は硬化樹脂中に溶解することになり、飽和状態以上になると可塑剤(A)は硬化物表面ににじみ出し、タックが出、にじみ出しが多いとベタツキが発生し易くなるという不具合が生じる。このような相分離マイクロ分散構造は電子顕微鏡にて確認されている。相分離マイクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内で急速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内である。可使時間が5分以上になると、相分離マイクロ分散が完結しにくくなり、また模型製作時脱型に1日以上必要となり模型製作上迅速性が失われるからである。

【0067】反応硬化樹脂液(B)として存在する時点では、可塑剤(A)は均一溶解状態が必要であり、反応硬化する段階で硬化樹脂から相分離マイクロ分散が助成され、反応硬化完結時点ではマイクロ分散した可塑剤(A)を包含し表面へのブリードを妨げるものである。こういった微妙なバランスの上に組成が構成されるものである。つまり、可塑剤(A)と反応硬化性樹脂の親水性・疎水性のバランスをうまく調整された領域に設計されるものである。親水性セグメントとしては、アルキレンオキサイド鎖(ポリエーテル鎖)が有効であり、疎水性セグメントとしては炭化水素鎖が有効である。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モノマーの選択にて決定される。これらの親水性と疎水性のバランスはある程度乖離させた設計が必要である。反応硬化性樹脂液(B)にエチレンオキサイド鎖を多用すると親水性が強くなるし、プロピレンオキサイド鎖にするとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が弱まる。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖を少なくすると疎水性が強い反応硬化性樹脂液(B)となり、親水性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。同様に可塑剤(A)に含有されるエチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖の含有量を調整することにより、可塑剤(A)の親水性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。また可塑剤(A)のアルキレンオキサイド鎖以外の末端化学構造を変えることにより、疎水性の

強さを変化させることができる。例えば末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フェニルエーテルと変化するに従って疎水性が大きくなる。このように、可塑剤 (A) の化学構造と使用量、反応硬化性樹脂液 (B) の化学構造と使用量を変えて相分離マイクロ分散する領域範囲を設定するものである。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、モノマーの二重結合の光熱ラジカル重合・カチオン重合やエポキシ/アミンの付加重合・ポリオール/ポリイソシアネートの付加重合等の化学反応にて3次元網目構造を取る様に連結されるものである。

【0068】こう言ったバランスの下に設定される反応硬化性樹脂液 (B) における常温液状の可塑剤 (A) の



【0071】このアルキレンオキサイド鎖はソフトな成分であり、加温高温時、軟化・分解・溶融・燃焼し易いセグメントである。このセグメントが硬化樹脂の中にちりばめられているために、溶融・分解・流出・燃焼が程良く完結されるものである。このアルキレンオキサイド鎖は反応硬化性樹脂本体及び可塑剤 (A) に埋め込まれるものであり、反応硬化性樹脂本体と可塑剤 (A) から基本的に構成される反応性硬化樹脂液 (B) 中に5-30重量%含有することが望ましい。30重量%以上になると非常に柔らかい樹脂となり、模型としての形状保持が難しい硬さとなるからであり、5重量%以下になると、加温高温時の軟化・分解・溶融・燃焼が悪くなり焼失模型としての燃焼特性が損なわれることになるからである。さらには、10-25重量%であることが望ましい。

【0072】一方、硬化した樹脂が非常に硬い場合には、加温加熱時に溶融分解流出燃焼が遅れ、樹脂の膨張にて鋳型が割れて破損を引き起こす。よって、硬化した樹脂模型全体が早く軟化し、樹脂の膨張応力が、湯口や空気抜き口へ応力分散せしめることが必要である。このためには、硬化物である焼失樹脂模型の80℃の硬度がショアD硬度で20-55が最適であることを見出した。より好ましくは30-50である。80℃の硬度がショアD硬度で55以上になると、硬化樹脂の膨張応力緩和が悪く、湯口や空気抜き口へ応力分散ができず一方的に膨張し、ついには鋳型をその膨張力で破損せしめることとなるからである。また、80℃の硬度がショアD硬度で20以下の場合、夏場温度での樹脂模型硬度がショアDで40以下となり、樹脂模型製作時の脱型工程で硬度不足を引き起こし、無理な脱型応力にて樹脂模型が変形することがあるからである。

【0073】このように、焼失模型用樹脂組成の設定に

含有量は10-40重量%であることが望ましい。40重量%以上になると、相分離マイクロ分散適量以上となり硬化物表面にブリード・タックが発生するからである。また、10重量%以下になると、脱ロウ・焼成工程にて樹脂模型の加熱分解流出が悪くなり、鋳型にヘヤークラック・亀裂発生を起こす原因となるからである。

【0069】一方、樹脂模型が脱ロウ工程・焼成工程の高温時、軟化・熱分解・流出・燃焼し易くするために、下記化学構造式にて示されるアルキレンオキサイド鎖を樹脂骨格や可塑剤 (A) 分子内に埋め込むことが有効であることを見出した。

【0070】

【化5】

R : H or CH₃

n : 1-50

は、可塑剤 (A) ・樹脂の量と骨格・硬化の速さ・硬化物の硬さなどが相互に関与するものである。

【0074】

【実施例】まず、反応硬化性樹脂液 (B) の第1の実施例として、光で硬化するアクリル樹脂液 (光硬化性アクリル樹脂液) の製造方法について記載する。3つ口コルベンに、ジ-2エチルヘキシル・アジペート:15.0部、(ポリ)プロピレングリコール (mw=200) 安息香酸ジエステル:2.0重量部、2-ヒドロキシアクリレート:11.0重量部、メチルヒドロキノン:0.01重量部及びTDI-80:16.4重量部を仕込み、ジブチルチンジラウレートを微量滴下し、50℃にて5時間攪拌混合する。次にトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物 (mw=400):12.6重量部を仕込み50℃にて12時間攪拌混合しウレタンアクリレートオリゴマーを作成する。次いで、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物4モル付加物のジアクリレート:40.0重量部及び2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン:3.0重量部を仕込み均一溶解せしめ、光硬化性アクリル樹脂液とする。

【0075】この第1の実施例に対する第1の比較例に係る光硬化性アクリル樹脂液は、3つ口コルベンにビスフェノールAジアクリレート:57.0重量部及びトリメロールプロパントリアクリレート:40.0重量部を仕込み、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン:3.0重量部を添加し、攪拌混合均一溶解させ、形成される。

【0076】上述した第1の実施例及び第1の比較例に係る光硬化性アクリル樹脂液について下記する表1にまとめる。

【0077】

【表1】

光硬化性アクリル樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表-1

| 反応硬化性樹脂液 (B) の組成 | | 実施例 1-樹脂 | 比較例 1-樹脂 |
|----------------------------|-----------|----------|----------|
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート★ | | 11.0 | |
| TDI-80 | | 16.4 | |
| トリメチロールプロパン・プロピレン | | | |
| オキサイド付加物 (mw = 400) ★ | | 12.6 | |
| メチルヒドロキノン | | 0.01 | |
| ジブチルチンジラウレート | | 1滴 | |
| ビスフェノールAエチレンオキサイド | | | |
| 4モル付加物・ジアクリレート★ | | 40.0 | |
| ジ-2エチルヘキシル・アジペート | | 15.0 | |
| (ポリ) プロピレングリコール (mw = 200) | | | |
| 0)安息香酸ジエステル★ | | 2.0 | |
| 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン | | 3.0 | 3.0 |
| ビスフェノールAジアクリレート | | - | 57.0 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | | - | 40.0 |
| 消泡剤 | | 微量 | 微量 |
| 合計 | | 100.1 | 100.1 |
| 樹脂含有量 (%) | | 83.0 | 100.0 |
| 可塑剤 (A) 含有量 (%) | | 31.9 | 0.0 |
| アルキレンオキサイド 含有量 (%) | 樹脂中 | 17.0 | 0.0 |
| | 可塑剤 (A) 中 | 4.0 | 0.0 |
| | 樹脂液中 | 31.7 | 0.0 |

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0078】次に、反応硬化性樹脂液 (B) の第2の実施例として、光で硬化するエポキシ樹脂液 (光硬化性エポキシ樹脂液) の製造方法について記載する。4つ口コルベンにポリオキシプロピレングリコールmw1000:12.0重量部、(ポリ)エチレングリコール (mw200)安息香酸ジエステル:6.0重量部及びジ2-エチルヘキシルアジペート:10.0重量部を仕込み、真空下にて100℃・1時間脱水する。次いで、50℃以下に冷却しTDI-80を10.5重量部仕込み、80℃にて10時間攪拌混合し、末端NCOのウレタンプレポリマーを作成する。一方、3つ口コルベンにビスフェノールAジグリシジルエーテル:42.0重量部、ポリプロピレングリコール (mw400)ジグリシジルエーテル:15.2重量部及びエチレンジアミン:1.8重量部を仕込み、常温で5時間攪拌混合する。そして、前もって作成したウレタンプレポリマー:36.5重量部を強く攪拌しながら滴下し均一混合する。次に、

トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート:2.5重量部及び消泡剤:0.01重量部を添加し、均一混合溶解し、第2の実施例に係る光硬化性エポキシ樹脂液が得られる。

【0079】第2の比較例に係る光硬化性エポキシ樹脂液の製造方法において、3つ口コルベンにビスフェノールAジグリシジルエーテル:76重量部、(ポリ)プロピレングリコール (mw400)ジグリシジルエーテル:20重量部、及び(ポリ)プロピレングリコール (mw=1000):3.3重量部を仕込み、均一混合溶解させる。次いで、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモネート:2.5重量部を添加し、均一混合溶解させ、第2の比較例に係る光硬化性エポキシ樹脂液が得られる。

【0080】上述した第2の実施例及び第2の比較例に係る光硬化性エポキシ樹脂液について下記する表2にまとめる。

【0081】

【表2】

光硬化性エポキシ樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表-2

| 反応硬化性樹脂液 (B) の組成 | | 実施例 2 - 樹脂 | 比較例 2 - 樹脂 |
|-------------------------|------|------------|------------|
| ビスフェノール A ジグリシジルエーテル | | 42.0 | 76.0 |
| エチレンジアミン | | 1.8 | |
| (ポリ) プロピレングリコール | | | |
| (mw=1000) ★ | | 12.0 | 3.3 |
| TDI-80 | | 10.5 | |
| (ポリ) プロピレングリコール (mw400) | | | |
| ジグリシジルエーテル★ | | 15.2 | 15.2 |
| ジ2-エチルヘキシルアジペート | | 40.0 | |
| (ポリ) エチレングリコール (mw200) | | | |
| 安息香酸ジエステル★ | | 10.0 | |
| トリフェニルスルホニウム・ | | | |
| ヘキサフルオロアンチモネート | | 6.0 | 6.0 |
| 消泡剤 | | 微量 | 微量 |
| 合計 | | 100.1 | 100.1 |
| 樹脂含有量 (%) | | 83.0 | 100.0 |
| 可塑剤含有量 (%) | | 31.9 | 0.0 |
| アルキレンオキシド 含有量 (%) | 樹脂中 | 17.0 | 0.0 |
| | 可塑剤中 | 4.0 | 0.0 |
| | 樹脂液中 | 31.7 | 0.0 |

★印 アルキレンオキシド (ポリエーテル) 含有化合物

【0082】さらに、反応硬化性樹脂液 (B) の第3の実施例として、熱で硬化するポリエステル樹脂液 (熱硬化性ポリエステル樹脂液) の製造方法について記載する。4つ口コルベンに、攪拌棒・温度計・窒素吹き込み管・検水管付きクーラーを設置し、エチレングリコール：9.2重量部、プロピレングリコール：11.3重量部、及びトリメチロールプロパン：0.3重量部を仕込み、窒素吹き込み管より液中へゆっくりと窒素を吹き込み系内を窒素置換する。液温80℃にて無水マレイン酸：14.7重量部、無水フタル酸：22.1重量部を仕込み、窒素を液中に吹き込みながらゆっくりと攪拌し、酸無水物が液中に分散・溶解し発熱を確認する。徐々に上昇し80-100℃にてハーフエテレル化反応を促進させる。ついで、徐々に昇温し160℃で1時間、180℃にて1時間加熱攪拌する。注意しながら更に昇温し、窒素気流に乗って出てくる水をクーラーにて凝縮検水管に捕捉する。200-210℃にて8時間、脱水反応を進行させる。次いで210-220℃にて3時間攪拌し検水管にほぼ所定量の凝縮水を捕捉する。徐々に冷却し、80℃にて重合禁止剤としてヒドロキノン：0.02重量部、ジ2-エチルヘキシルアジペート：11.5重量部、(ポリ) プロピレングリコール (mw=200) 安息香酸ジエステル：5.0重量部、及びジメチルアニリン：2.0重量部を添加し、均一混合溶解させる。次いで50℃にてスチレン：28.3重量部を徐

々に投入して攪拌し希釈しながら、均一混合溶解させる。一方、硬化触媒としてメチルエチルケトンパーオキシド50%ペーストを別途準備する。これによって、第2の実施例に係る熱硬化性ポリエステル樹脂液が得られる。

【0083】また、第3の比較例によるこの熱硬化性ポリエステル樹脂液の製造方法について説明する。4つ口コルベンに攪拌棒・温度計・窒素吹き込み管・検水管付きクーラーを設置し、エチレングリコール：12.1重量部、プロピレングリコール：14.8重量部を仕込み、窒素吹き込み管より液中へゆっくりと窒素を吹き込み系内を窒素置換する。液温80℃にて無水マレイン酸：19.1重量部、無水フタル酸：28.9重量部を仕込み、窒素を液中に吹き込みながらゆっくりと攪拌し、酸無水物が液中に分散・溶解して発熱する。温度が徐々に上昇し、80-100℃にてハーフエテレル化反応を促進させる。さらに昇温し、160℃で1時間、180℃にて1時間加熱攪拌する。注意しながら更に昇温し、窒素気流に乗って出てくる水をクーラーにて凝縮検水管に捕捉する。200-210℃にて8時間、脱水反応を進行させる。次いで210-220℃にて3時間攪拌し検水管にほぼ所定量の凝縮水を捕捉する。徐々に冷却し、50-60℃にて重合禁止剤としてヒドロキノンを0.02重量部添加し、次いでスチレン：29.1重量部を徐々に投入し攪拌し希釈しながら、均一混合す

る。最後にジメチルアニリン：2.0重量部を投入し均一溶解混合する。一方、硬化触媒としてメチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを別途準備する。これによって、第3の比較例に係る熱硬化性ポリエステル樹脂液が得られる。

【0084】上述した第3の実施例及び第3の比較例に係る熱硬化性ポリエステル樹脂液について下記する表3にまとめる。

【0085】

【表3】

熱硬化性ポリエステル樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表3

| | 実施例3-樹脂 | 比較例3-樹脂 |
|---------------------|---------|---------|
| エチレングリコール★ | 9.2 | 12.1 |
| プロピレングリコール★ | 11.3 | 14.8 |
| トリメチロールプロパン | 0.3 | — |
| 無水マレイン酸 | 14.7 | 19.1 |
| 無水フタル酸 | 22.1 | 28.9 |
| 脱水 | -5.4 | -7.0 |
| ハイドロキノン | 0.02 | 0.02 |
| スチレン | 28.3 | 29.1 |
| ジ2-エチルヘキシルアジベート | 11.5 | — |
| (ポリ)プロピレングリコール | | |
| (mw=200)安息香酸ジエステル★ | 5.0 | — |
| ジメチルアニリン | 2.0 | 2.0 |
| メチルエチルケトンパーオキサイド | 1.0 | 1.0 |
| 合計 | 100.02 | 100.02 |
| 樹脂含有量 | 83.5% | 100.0% |
| 可塑剤含有量 | 16.5% | 0.0% |
| 樹脂中のアルキレンオキサイド鎖含有量 | 23.5% | 26.0% |
| 可塑剤中のアルキレンオキサイド鎖含有量 | 13.6% | 0.0% |
| 樹脂液中のアルキレンオキサイド鎖含有量 | 21.9% | 26.0% |

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0086】さらに、反応硬化性樹脂液(B)の第4の実施例として、熱で硬化するアクリル樹脂液(熱硬化性アクリル樹脂液)の製造方法について記載する。3つ口コルベンに、2-ヒドロキシエチルアクリレート：11.0重量部、メチルヒドロキノン：0.01重量部、及びTDI-80：16.4重量部を仕込み、ジメチルチンジラウレート注射器より微量滴下し、50℃にて12時間攪拌混合する。次いトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物(mw=400)：12.6重量部を仕込み、ジメチルチンジラウレート注射器より微量滴下し、50℃にて8時間攪拌混合しウレタンアクリレートオリゴマーを作成する。冷却後、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド4モル付加物のジアクリレート：重量部及びジ2-エチルヘキシルアジベート：15.0重量部、及び(ポリ)プロピレングリコール(mw=200)安息香酸ジエステル：2.0重量部を仕込み、均一混合溶解させる。一方、硬化触媒として

メチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを別途準備する。これによって、第4の実施例に係る熱硬化性アクリル樹脂液が得られる。

【0087】また、第4の比較例によるこの熱硬化性アクリル樹脂液の製造方法について説明する。3つ口コルベンにビスフェノールAジアクリレート：57.0重量部及びトリメチロールプロパンリアクリレート：40.0重量部を仕込み、常温度で攪拌均一混合する。一方、硬化触媒としてメチルエチルケトンパーオキサイド50%ペーストを準備する。これによって、第4の比較例に係る熱硬化性アクリル樹脂液が得られる。

【0088】上述した第4の実施例及び第4の比較例に係る熱硬化性アクリル樹脂液について下記する表4にまとめる。

【0089】

【表4】

熱硬化性アクリル樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表-4

| | 実施例4-樹脂 | 比較例4-樹脂 |
|--|---------|---------|
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート★ | 11.0 | - |
| TDI-80 | 16.4 | - |
| トリメチロールプロパン・プロピレンオキ サイド付加物 (mw=400) ★ | 12.6 | - |
| メチルヒドロキノン | 0.01 | - |
| ジブチルチンジラウレート | 1滴 | - |
| ビスフェノールAエチレンオキサイド4モ ル付加物のジアクリレート★ | 40.0 | - |
| ジ-2エチルヘキシル・アジペート (ポリ)プロピレングリコール (mw= 200) 安息香酸ジエステル★ | 2.0 | - |
| メデルエチルケトンパーオキサイド | 3.0 | 3.0 |
| ビスフェノールAジアクリレート | - | 57.0 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | - | 40.0 |
| 合計 | 100.01 | 100.01 |
| 樹脂含有量 | 83.0% | 100.0% |
| 可塑剤含有量 | 17.0% | 0.0% |
| 樹脂中のアルキレンオキサイド含有量 | 31.8% | 0.0% |
| 可塑剤中のアルキレンオキサイド含有量 | 4.0% | 0.0% |
| 樹脂液中のアルキレンオキサイド含有量 | 31.7% | 0.0% |

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0090】さらに、反応硬化性樹脂液 (B) の第5の実施例として、熱で硬化するウレタン樹脂液 (熱硬化性ウレタン樹脂液) の製造方法について記載する。3つ口コルベンに、クルードMDI (NCO=32%) : 34重量部、可塑剤 (A) としてジ2エチルヘキシルアジペート : 14重量部を仕込み均一溶解後、ポリプロピレングリコール (MW=400) : 2重量部を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々に昇温し80℃にて5時間攪拌しウレタン化し末端NCOのウレタンプレポリマーとする。次いで消泡剤 : 0.0重量部を仕込み均一混合溶解させる。これをポリイソシアネート成分とする。次いで、4つ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物 (MW300) : 5.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物 (MW=4400) : 28重量部、可塑剤 (A) としてジ2エチルヘキシルアジペート17重量部を仕込みキャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃1時間脱水した。50℃以下に徐冷し、消泡剤 : 0.01重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 : 0.5重量部を仕込み、70℃で1時間均一攪拌混合する。これにオクチル酸亜鉛1%キシレン溶液を添加し可使時3分に調整する。これをポリオール成分とする。このポリオール成分と前記ポリイソシアネート成分の配合比は1 : 1

(重量比) とする。これによって、第5の実施例に係る熱硬化性ウレタン樹脂液が得られる。

【0091】また、第5の比較例に係る熱硬化性ウレタン樹脂液の製造方法について説明する。4つ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物 (MW=300) : 5重量部及びビスフェノール・プロピレンオキサイド付加物 (MW=400) : 15重量部及びヒマシ油 : 30重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃で1時間脱水する。50℃以下に徐冷し、消泡剤 : 0.01重量部を添加し、1時間均一混合し、可使時間を5分に調整する。これをポリオール成分とする。次いで3つ口コルベンにクルードMDI (NCO=32%) : 47重量部、可塑剤 (A) としてジ2エチルヘキシルアジペート : 3.0重量部仕込み均一溶解し、消泡剤0.01 :

重量部を仕込み均一混合溶解させる。これをポリイソシアネート成分とする。これによって、第5の比較例に係る熱硬化性ウレタン樹脂液が得られる。

【0092】上述した第5の実施例及び第5の比較例に係る熱硬化性ウレタン樹脂液について下記する表5にまとめる。

【0093】

【表5】

熱硬化性ウレタン樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表-6

| 組 成 | 実施例5-樹脂 | 比較例5-樹脂 |
|--|---------|---------|
| エレンジアミン・プロピレンオキサイド 付加物 (mw=300) ★ | 5.0 | 5.0 |
| トリメチロールプロパン・プロピレンオキ サイド付加物 (mw=400) ★ | 28.0 | - |
| DOA | 18.5 | - |
| 酸化防止剤 | 0.5 | - |
| 消泡剤 | 0.01 | 0.01 |
| ビスフェノールP O付加物 mw=400 ★ | - | 15 |
| ひまし油 | - | 30 |
| オシチル酸亜鉛 | 若干 | 若干 |
| 小計 | 50.01 | 50.01 |
| クルードMDI NCO=32% | 34 | 47 |
| ポリプロピレングリコール mw=200 ★ | 2 | |
| DOA | 14 | 3 |
| 消泡剤 | 0.01 | 0.01 |
| 小計 | 50.01 | 50.01 |
| 合計 | 100.02 | 100.02 |
| 樹脂含有量 | 89.9% | 97.0% |
| 可塑剤含有量 | 31.0% | 3.0% |
| 樹脂中のアルキレンオキサイド含有量 | 26.7% | 4.2% |
| 可塑剤中のアルキレンオキサイド含有量 | 0.0% | 0.0% |
| 樹脂液中のアルキレンオキサイド含有量 | 18.4% | 4.1% |

★印 アルキレンオキサイド (ポリエーテル) 含有化合物

【0094】さらに、反応硬化性樹脂液 (B) の第6の実施例として、熱で硬化するエポキシ樹脂液 (熱硬化性エポキシ樹脂液) の製造方法について記載する。3つ口コルベンに、ビスフェノールAジグリシジルエーテル：47.6重量部及びポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (エポキシ当量=210) を仕込み攪拌均一混合し、エチレンジアミン：1.0重量部を添加し3時間攪拌する。次いでter-ブチルアクリレート：2.2重量部を添加し、90℃にて3時間攪拌する。25℃に冷却し、IPDIを1.0重量部添加し強く攪拌混合する。これに、消泡剤を：0.01重量部添加し均一混合する。これをエポキシ成分とする。次いで、3つ口コルベンに、トリエチレントトラミン：12.0重量部、トリエチレントトラミン・プロピレンオキサイド1モル付加物：8.0重量部、ジ2-エキシルシラジペート：6.0重量部、ポリエチレンポリオール (mw=200) 安息香酸ジエステル：1.9重量部、ノニルフエノール：4.0重量部、トリエチレンジアミン：1.0重量部、及び消泡剤：0.01重量部を添加し、1時間均一混合する。これを硬化剤成分とする。エポキシ成分と硬化剤成分の配合比は2：1 (重量比) とする。これによ

って、第6の実施例に係る熱硬化性エポキシ樹脂液が得られる。

【0095】また、第6の比較例における熱硬化性エポキシ樹脂液は、3つ口コルベンにビスフェノールAジグリシジルエーテル (エポキシ当量=210)：60.0重量部、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (エポキシ当量=210)：10重量部及び消泡剤：0.01重量部を仕込み、常温度にて均一混合溶解させて、エポキシ成分を形成し、次いで、3つ口コルベンに、トリエチレントトラミン：10.0重量部、トリエチレントトラミン・プロピレンオキサイド1モル付加物：15.9重量部、可塑剤 (A) としてノニルフエノール：4.0重量部、トリエチレンジアミン：0.1重量部、及び消泡剤：0.01重量部を仕込み1時間均一攪拌混合して硬化剤成分を形成し、前記エポキシ成分と前記硬化剤成分の配合比を7：3として形成される。

【0096】上述した第6の実施例及び第6の比較例に係る熱硬化性エポキシ樹脂液について下記する表6にまとめる。

【0097】

【表6】

熱で硬化するエポキシ樹脂液の実施例及び比較例まとめ

表-6

| | 実施例 6 - 樹脂 | 比較例 6 - 樹脂 |
|---|------------|------------|
| ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (エポキシ当量 = 210) | 47.6 | 60 |
| ポリプロピレングリコールジグリシジル エーテル (エポキシ当量 = 210) ★ | 13.8 | 10 |
| エチレンジアミン | 1.0 | - |
| ter-ブチルアクリレート | 2.2 | - |
| 消泡剤 | 0.01 | 0.01 |
| I P D I | 1.0 | - |
| 小計 | 65.01 | 70.01 |
| トリエチレントトラミン | 12.0 | 10 |
| トリエチレントトラミン・POI モル付加物★ | 8.0 | 15.9 |
| DOA | 6.0 | - |
| ポリエチレンポリオール (mw = 200) ★ | - | - |
| 安息香酸ジエシル★ | 1.9 | - |
| ノニルフェノール | 4.0 | 4.0 |
| トリエチレンジアミン | 0.1 | 0.1 |
| 消泡剤 | 0.01 | 0.01 |
| 小計 | 32.01 | 30.01 |
| 合計 | 97.02 | 100.02 |
| 樹脂含有量 | 88.2% | 96.0% |
| 可塑剤含有量 | 14.2% | 4.0% |
| 樹脂中のアルキレンオキシド鎖含有量 | 7.0% | 5.9% |
| 可塑剤中のアルキレンオキシド鎖含有量 | 14.1% | 4.0% |
| 樹脂液中のアルキレンオキシド鎖含有量 | 8.2% | 5.6% |

★印 アルキレンオキシド (ポリエーテル) 含有化合物

【0098】次に、本発明の反応硬化性樹脂液 (B) を用いた樹脂模型の実施例について説明する。まず最初に、光で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の製造に係る第1及び第2の実施例について説明する。

【0099】樹脂模型の製造に係る第1の実施例において、光造形機の樹脂収容容器内に前記反応硬化性樹脂液 (B) に関する第1の実施例に基づいて製造された光硬化性アクリル樹脂液を仕込み、樹脂収容容器内に設置した昇降自在支持ステージを樹脂液面から微少量降下させることにより、支持ステージ上に樹脂液を供給しその薄層を形成する。次いで、この薄層に対して、造形すべき樹脂模型の形状データにしたがってコンピュータ制御された光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層上に光硬化性アクリル樹脂液を供給して更に薄層を形成し、この薄層に対してコンピュータ制御された光を照射することにより、前記硬化樹脂層上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層を形成する。そして、コンピュータ制御にて光照射されるパターンを変化させながら、場合によ

っては変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されて、立体3次元形状物として樹脂模型が造形される。

【0100】このようにして立体3次元状に造形された樹脂模型を収容容器の支持ステージより切り話して取り出す。樹脂模型の表面に残存する未反応の樹脂液を有機溶剤によって洗浄除去する。洗浄用有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどがある。その後、光照射にて更にポストキュアを行い、完全硬化させる。硬化樹脂模型のサイドにはみ出したバリをカッターでそぎ落とし仕上げを行う。これによって表面に可塑剤 (A) のブリードがなく且つタックのない正常な模型を得ることができる。尚、本樹脂液は光照射にて瞬間的に硬化することが確認された。また、硬化樹脂模型の硬度は25℃・ショアD硬度で72、80℃でショアD硬度で59であった。

【0101】次に、第2の実施例では、上述した樹脂模型製造の第1の実施例で作成した樹脂模型をマスターモ

デルとする。ゲート・注型口を決定し、マスターモデルにプラスチック棒のゲートを接合し、容器内に仮り留めし、離型剤処理を行う。透明R T Vシリコン樹脂液（信越化学工業（株）KE1606）と硬化剤樹脂液（信越化学工業（株）CAT-RG）を20：1にて混合容器に取り出し、攪拌機にて混合後、真空脱泡槽にいれ、真空状態・脱気リーク状態を数回繰り返して樹脂液表面に浮き上がった混合気泡を破泡させて脱泡する。次いで、マスターモデル及びゲートを仮留めした容器に混合した透明R T Vシリコン樹脂液をゆっくりと流し込む。流し込み時の気泡を完全に破泡させるために、再度真空槽に入れ減圧状態にて10分保持し脱泡する。真空槽より取り出し1昼夜常温硬化させて、マスターモデルを包含した透明R T Vシリコンの硬化物が得られる。この透明シリコンを、マスターモデルに記したパーティクルラインを狙って、ナイフにて透明シリコン硬化物を2型に切断し、マスターモデルを取り出す。ゲートの先端部位をカッターにて切断し注型口とする。一方空気抜き口を作成するためにナイフにて透明シリコン型をVカットする。こうして注型口と空気抜き口を上部に持つ透明シリコン割り型を作成する。割り型を位置決めボスに沿って正しく合わせ、テープにてしっかりと固定し、注型口にプラスチックロートを差し込み固定し、注型樹脂液の受け皿とする。真空槽内にシリコン型と反応硬化性樹脂液（B）にかかる第2の実施例で作成した光硬化性エポキシ樹脂液を入れた容器をセットし真空槽を減圧する。次いで真空槽内容器セットから真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させ、真空槽内の容器を回転させ、前記光硬化性エポキシ液を透明R T Vシリコン型注型口に固定したプラスチックロートを通じて透明R T Vシリコンの模型形状空間部位に流し込む。真空槽の真空を破り、注型終了した透明R T Vシリコン型を紫外線全面照射装置（湘南デザイン（株）製 Templess）内にセットし、紫外線の全面照射を開始する。紫外線全面照射5分後、紫外線照射をストップし、紫外線照射装置より透明R T Vシリコン型を取りだし、注型口の光硬化性エポキシ樹脂液が硬化していることを確認し、次いで、透明R T Vシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明R T Vシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、硬化樹脂模型の硬度は25℃でショアーDで73、80℃で硬度はショアーDで52であった。

【0102】上記樹脂模型に関する第1及び第2の実施例に対して、光で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の製造に係る第1及び第2の比較例について説明する。先ず、第1の比較例において、光造形機の樹脂収容容器内に、前記反応硬化性樹脂液（B）の第1の比較例に基づいて製造された光硬化性アクリル樹脂液を仕込み、樹脂収容容器内に設置した昇降自在支持ステージを樹脂液面から微少量降下させることにより、支持ステージ上に樹

脂液を供給しその薄層を形成する。次いで、この薄層に対して、造形すべき樹脂模型の形状データに従ってコンピュータ制御された光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層上に反応硬化性樹脂液（B）を供給して更に薄層を形成せしめ、この薄層に対してコンピュータ制御された光を照射することにより、前記硬化樹脂層上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層を形成する。そして、コンピュータ制御にて光照射されるパターンを変化させながら、また場合によっては変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されて、立体3次元形状物として樹脂模型が造形される。このようにして立体3次元状に造形された樹脂模型を収容容器の支持ステージより切りはなし取り出す。樹脂模型の表面に残存する未反応の樹脂液を有機溶剤にて洗浄除去する。洗浄用有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどがある。その後、光照射にて更にポストキュアを行い、完全硬化させる。硬化樹脂模型のサイドにはみ出したバリをカッターでそぎ落とし仕上げを行う。これにより、表面には可塑剤（A）のブリードはなく且つタックのない正常な模型が得られる。本樹脂液は光照射にて瞬間的に硬化し、硬化樹脂模型の硬度は25℃・ショアーDで80、80℃でショアーDで76であった。

【0103】次に、第2の比較例では、上述した樹脂模型製造の第1の比較例で作成した樹脂模型をマスターモデルとする。ゲート・注型口を決定し、マスターモデルにプラスチック棒のゲートを接合し、容器内に仮り留めし、離型剤処理を行う。透明R T Vシリコン樹脂液（信越化学工業（株）KE1606）と硬化剤樹脂液（信越化学工業（株）CAT-RG）を20：1にて混合容器に取り出し、攪拌機にて混合後、真空脱泡槽にいれ、真空状態・脱気リーク状態を数回繰り返して樹脂液表面に浮き上がった混合気泡を破泡させて脱泡する。次いで、マスターモデル及びゲートを仮留めした容器に混合した透明R T Vシリコン樹脂液をゆっくりと流し込む。流し込み時の気泡を完全に破泡させるために、再度真空槽に入れ減圧状態にて10分保持し脱泡する。真空槽より取り出し1昼夜常温硬化させて、マスターモデルを包含した透明R T Vシリコンの硬化物が得られる。この透明シリコンを、マスターモデルに記したパーティクルラインを狙って、ナイフにて透明シリコン硬化物を2型に切断し、マスターモデルを取り出す。ゲートの先端部位をカッターにて切断し注型口とする。一方空気抜き口を作成するためにナイフにて透明シリコン型をVカットする。こうして注型口と空気抜き口を上部に持つ透明シリコン割り型を作成する。割り型を位置決めボスに沿って正しく合わせ、テープにてしっかりと固定し、注型口にプラスチックロートを差し込み固定し、注型樹脂液の受け皿

とする。真空槽内にシリコン型と反応硬化性樹脂液（B）にかかる第2の比較例で作成した光硬化性エポキシ樹脂液を入れた容器をセットし真空槽を減圧する。次いで真空槽内容器セットから真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させ、真空槽内の容器を回転させ、前記光硬化性エポキシ液を透明RTVシリコン型注型口に固定したブラシチックロートを通じて透明RTVシリコンの模型形状空間部位に流し込む。真空槽の真空を破り、注型終了した透明RTVシリコン型を紫外線全面照射装置（湘南デザイン（株）製 Templess）内にセットし、紫外線の全面照射を開始する。紫外線全面照射5

分後、紫外線照射をストップし、紫外線照射装置より透明RTVシリコン型を取りだし、注型口の光硬化性エポキシ樹脂液が硬化していることを確認し、次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、硬化樹脂模型の硬度は25℃でショアードで80、80℃で硬度はショアードで74であった。

【0104】

【表7】

光で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の実施例及び比較例まとめ 表-7

| | 比較項目 | 実施例-1 | 比較例-1 | 実施例-2 | 比較例-2 |
|------|--------|-------|-------|-----------|-----------|
| | | 模型 | 模型 | 模型 | 模型 |
| 使用樹脂 | 実施例No | 実施例-1 | 比較例-1 | 実施例-2 | 比較例-2 |
| | 硬化タイプ | 1液光硬化 | 1液光硬化 | 1液光硬化 | 1液光硬化 |
| | 可使時間 | — | — | — | — |
| 作業性 | 液温 | 20℃ | 20℃ | 20℃ | 20℃ |
| | 型温 | 20℃ | 20℃ | 20℃ | 20℃ |
| | 脱型可能時間 | — | — | — | — |
| | 後硬化条件 | 光照射 | 光照射 | 光照射 | 光照射 |
| | 成形工法 | 光造形 | 光造形 | Temp Less | Temp Less |
| 硬化模型 | 硬化物外観 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | タック | なし | なし | なし | なし |
| | 硬度/25℃ | 72 | 81 | 74 | 83 |
| | 硬度/80℃ | 59 | 77 | 60 | 78 |
| | シャープ性 | OK | OK | OK | OK |
| | リップ立ち性 | OK | OK | OK | OK |
| | 割れ | なし | なし | なし | なし |

【0105】尚、上記表7において、後硬化条件は、ボストキュアーと言われるものであり、硬化模型の内部まで完全硬化させるべく、数分光照射を付け足すものであり、タックは、硬化物表面の硬化不良によるベタツキとか、可塑剤（A）過剰による表面ブリードによるベタツキを判断するものであり、シャープ性は、形状に関するものであり、エッジがシャープに出ているかを目視判断するものであり、そして、リップ立ち性は、0.5mm程度の細い突起形状が可能かを目視判断するものである。

【0106】次に、熱で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の製造に係る第3、第4、第5、第6、第7及び第8の実施例について順に説明する。

【0107】樹脂模型の製造に係る第3の実施例において、反応硬化性樹脂液（B）に係る第3の実施例に基づいて製造された熱硬化性ポリエステル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量ポリエステル樹脂液成

分に添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へを注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、その後真空を破り常圧にもどす。ここで、常温にて30分放置硬化させ、注型口のポリエステル樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアードで70、80℃で硬度はショアードで59であった。

【0108】樹脂模型の製造に係る第4の実施例において、反応硬化性樹脂液（B）に係る第4の実施例に基づいて製造された熱硬化性アクリル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡

混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へ熱硬化性アクリル樹脂液混合物を注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、次いで真空を破り常圧に戻す。ここで、常温にて60分放置硬化させ、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで73、80℃で硬度はショアーDで61であった。

【0109】樹脂模型の製造に係る第5の実施例において、反応硬化性樹脂液（B）に係る第5の実施例に基づいて製造された熱硬化性ウレタン樹脂液のポリオール成分を容器Aに取り出し、同ポリイソシアネート成分を容器Bに取り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてポリイソシアネート成分をポリオール成分が入った容器Aに流し込む。次いで、約30秒攪拌し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空にて30秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻す。ここで、常温にて30分放置後、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで66、80℃で硬度はショアーDで45であった。

【0110】樹脂模型の製造に係る第6の実施例において、反応硬化性樹脂液（B）に係る第6の実施例に基づいて製造された熱硬化性エポキシ樹脂液のエポキシ成分を容器Aに取り出し、エポキシ硬化剤成分を容器Bに取り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてエポキシ成分の入った容器Aに流し込む。次いで、真空にて約60秒攪拌し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空にて60秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻す。真空槽よりシリコン型を取り出し、50℃に設定した乾燥機に納め、2時間キュアする。ここで、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで75、80℃で硬度はショアーDで69であった。

【0111】樹脂模型の製造に係る第7の実施例において、樹脂模型の製造に係る第1の実施例に係る樹脂模型をマスターモデルとした。ゲート・注型口を決定し、マスターモデルにプラスチック棒のゲートとを接合し、容

器内に仮り留めし、離型剤処理を行う。透明RTVシリコン樹脂液（信越化学工業（株）KE1606）と硬化剤樹脂液（信越化学工業（株）CAT-REG）を20：1にて混合容器に取り出し、攪拌機にて混合後真空脱泡槽にいれ、真空状態・脱気リーク状態を数回繰り返し樹脂液表面に浮き上がった混合気泡を破泡せしめ脱泡する。次いで、マスターモデル及びゲートを仮留めした容器に混合した透明RTVシリコン樹脂液をゆっくりと流し込む。流し込み時の気泡を完全に破泡させるために、再度真空槽に入れ減圧状態にて10分保持し脱泡する。真空槽より取り出し1昼夜常温硬化させ、マスターモデルを包含した透明RTVシリコンの硬化物を得る。この透明シリコンを、マスターモデルに記したバーティクルラインを狙って、ナイフにて透明シリコン硬化物を2型に切断しマスターモデルを取り出した。ゲートの先端部位をカッターにて切断し注型口とする。一方空気抜き口を作成するためにナイフにて透明シリコン型をVカットする。こうして注型口と空気抜き口を上部に持つ透明シリコン割り型を作成する。割り型を位置決めボスに沿って正しく合わせ、テープにてしっかりと固定し、注型口にプラスチックロートを差し込み固定し、注型樹脂液の受け皿とする。真空槽内にシリコン型をセットし、反応硬化性樹脂液（B）に係る第2の実施例に基づいて製造された光硬化性エポキシ樹脂液100重量部と中空バルーン（マイクロスクエア：松本油脂製薬（株）製）を1重量部を入れた容器をセットし真空槽内で減圧とし真空下にて混合する。次い真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させ、真空槽内の容器を回転させて透明RTVシリコン型注型口に固定したプラスチックロートを通じて透明RTVシリコンの模型形状空間部位に樹脂液を流し込む。真空槽の真空を破り、注型終了した透明RTVシリコン型を紫外線全面照射装置（湘南デザイン（株）製Templess）内にセットし、紫外線の全面照射を開始する。紫外線全面照射5分後紫外線照射をストップし、紫外線照射装置より透明RTVシリコン型を取り出す。ここで、注型口の光硬化性エポキシ樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出した。この時、模型はしっかりと硬化しており、硬化樹脂模型の硬度は25℃でショアーDで72、80℃で硬度はショアーDで51であった。

【0112】樹脂模型の製造に係る第8の実施例において、反応硬化性樹脂液（B）に係る第5の実施例に従って製造された熱硬化性ウレタン樹脂液のポリオール成分を50重量部及びカーボン粉を容器Aに仕込む。ポリイソシアネート成分：50重量部を容器Bに取り出し、真空槽内の混合機に容器A・容器Bをセットする。真空ポンプを動かし真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてポリイソシアネート成分をポリオール成分が入った容器Aに

流し込む。次いで、約30秒攪拌混合脱泡し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空にて30秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻し、常温にて30分放置する。ここで、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで65、80℃で硬度はショアーDで43であった。

【0113】上記実施例に対する第3の比較例において、反応硬化性樹脂液(B)の第3の比較例に基づいて製造された熱硬化性ポリエステル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量ポリエステル樹脂液成分に添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へを注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、その後真空を破り常圧にもどす。ここで、常温にて30分放置硬化させ、注型口のポリエステル樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで80、80℃で硬度はショアーDで75であった。

【0114】上記実施例に対する第4の比較例において、反応硬化性樹脂液(B)の第4の比較例に基づいて製造された熱硬化性アクリル樹脂液成分を容器に取り出し、硬化触媒成分を所定量添加し、直ちに真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かしながら脱泡混合し、前もって作成した透明シリコン型の注型口へ熱硬化性アクリル樹脂液混合物を注入する。注入後1分間真空をキープし脱泡を行い、次いで真空を破り常圧に戻す。ここで、常温にて60分放置硬化させ、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。これにより、1日後の硬度は25℃でショアーDで83、80℃での硬度はショアーDで78であった。

【0115】上記実施例に対する第5の比較例におい

て、反応硬化性樹脂液(B)の第5の比較例に基づいて製造された熱硬化性ウレタン樹脂液のポリオール成分を容器Aに取り出し、同ポリイソシアネート成分を容器Bに取り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かして真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてポリイソシアネート成分をポリオール成分が入った容器Aに流し込む。次いで、約30秒攪拌し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空にて30秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻し、常温にて30分放置する。ここで、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで72、80℃で硬度はショアーDで68であった。

【0116】上記実施例に対する第5の比較例において、反応硬化性樹脂液(B)の第6の比較例に基づいて製造された熱硬化性エポキシ樹脂液のエポキシ成分を容器Aに取り出し、エポキシ硬化剤成分を容器Bに取り出し、真空槽内の混合機にセットする。真空ポンプを動かして真空槽内を真空とし、容器Bを傾けてエポキシ成分の入った容器Aに流し込む。次いで、真空にて約60秒攪拌し、直ちに容器Aを傾けて、前もって作成した透明シリコン型の注型口に固定したプラスチックロートよりシリコン型へ流し込む。真空にて60秒脱泡後、真空槽内の真空を破り常圧に戻す。真空槽よりシリコン型を取り出し、50℃に設定した乾燥機に納め、2時間キュアする。ここで、注型口の樹脂液が硬化していることを確認する。次いで、透明RTVシリコン型を固定しているテープを取り外し、透明RTVシリコン型を開けて内部の模型を取り出す。この時、模型はしっかりと硬化しており、1日後の硬度は25℃でショアーDで83、80℃で硬度はショアーDで79であった。

【0117】反応硬化性樹脂液(B)を用いた樹脂模型の第3乃至第6の実施例と第3乃至第6の比較例を組み合わせ一覧表にしたものを下記に示す。

【0118】

【表8】

熱で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の実施例及び比較例まとめ 表-8

| | 比較項目 | 実施例-3 模型 | 比較例-3 模型 | 実施例-4 模型 | 比較例-4 模型 |
|------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 使用樹脂 | 実施例No | 実施例-3 樹脂 | 比較例-3 樹脂 | 実施例-4 樹脂 | 比較例-4 樹脂 |
| | 硬化タイプ | 2液硬化 | 2液硬化 | 2液硬化 | 2液硬化 |
| | 可使時間 | 3分 | 3分 | 4分 | 4分 |
| 作業性 | 液温 | 20℃ | 20℃ | 20℃ | 20℃ |
| | 型温 | 20℃ | 20℃ | 20℃ | 20℃ |
| | 脱型可能時間 | 30分 | 30分 | 60分 | 60分 |
| | 後硬化条件 | 20℃1日 | 20℃1日 | 20℃1日 | 20℃1日 |
| | 成形工法 | 真空注型 | 真空注型 | 真空注型 | 真空注型 |
| 硬化模型 | 硬化物外觀 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | タック | なし | なし | なし | なし |
| | 硬度/25℃ | 70 | 80 | 73 | 83 |
| | 硬度/80℃ | 58 | 75 | 61 | 78 |
| | シャープ性 | OK | OK | OK | OK |
| | リブ立ち性 | OK | OK | OK | OK |
| | 割れ | なし | なし | なし | なし |

【0119】

【表9】

熱で硬化する樹脂液を用いた樹脂模型の実施例及び比較例まとめ 表-9

| | 比較項目 | 実施例-5 模型 | 比較例-5 模型 | 実施例-6 模型 | 比較例-6 模型 |
|------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 使用樹脂 | 実施例No | 実施例-5 樹脂 | 比較例-5 樹脂 | 実施例-6 樹脂 | 比較例-6 樹脂 |
| | 硬化タイプ | 2液硬化 | 2液硬化 | 2液硬化 | 2液硬化 |
| | 可使時間 | 90秒 | 2分 | 5分 | 5分 |
| 作業性 | 液温 | 20℃ | 20℃ | 40℃ | 40℃ |
| | 型温 | 20℃ | 20℃ | 40℃ | 40℃ |
| | 脱型可能時間 | 30分 | 60分 | 300分 | 300分 |
| | 後硬化条件 | 20℃ 1日 | 20℃ 1日 | 50℃ 3時間 | 50℃ 3時間 |
| | 成形工法 | 真空注型 | 真空注型 | 真空注型 | 真空注型 |
| 硬化模型 | 硬化物外觀 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | タック | なし | なし | なし | なし |
| | 硬度/25℃ | 66 | 72 | 75 | 83 |
| | 硬度/80℃ | 45 | 68 | 69 | 79 |
| | シャープ性 | OK | OK | OK | OK |
| | リブ立ち性 | OK | OK | OK | OK |
| | 割れ | なし | なし | なし | なし |

【0120】また、下記する表10は、添加フィラーを用いた樹脂模型の実施例と比較例を示す。

【0121】

【表10】

添加ファイラーを用いた樹脂模型の実施例と比較例

表-10

| | 比較項目 | 実施例-7 模型 | 比較例-1 模型 | 実施例-8 模型 | 比較例-5 模型 |
|------|---------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 使用樹脂 | 実施例No. | 実施例-1 樹脂 | 比較例-1 樹脂 | 実施例-5 樹脂 | 比較例-5 樹脂 |
| | 添加ファイラー | 中空樹脂 バルーン | - | カーボン粉 | - |
| | 硬化タイプ | 1液硬化 | 1液硬化 | 2液硬化 | 2液硬化 |
| | 可使時間 | | | 90秒 | 90秒 |
| 作業性 | 液温 | 20℃ | 20℃ | 20℃ | 20℃ |
| | 型温 | 20℃ | 20℃ | 20℃ | 20℃ |
| | 脱型可能時間 | | | 30分 | 60分 |
| | 後硬化条件 | 20℃ 1日 | 20℃ 1日 | 20℃ 1日 | 20℃ 1日 |
| | 成形工法 | 真空注型 | 真空注型 | 真空注型 | 真空注型 |
| 硬化模型 | 硬化物外観 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | タック | なし | なし | なし | なし |
| | 硬度/25℃ | 72 | 81 | 65 | 72 |
| | 硬度/80℃ | 51 | 77 | 43 | 68 |
| | シャープ性 | OK | OK | OK | OK |
| | リブ立ち性 | OK | OK | OK | OK |
| | 割れ | なし | なし | なし | なし |

【0122】以下、本発明の反応硬化性樹脂液(B)を用いた樹脂模型による精密鑄造工程条件及び鑄造実施例、比較例を記載する。

【0123】模型製作以後の、精密鑄造工程は以下の通りである。

【0124】1. 模型準備：樹脂模型にロストワックからなる湯口を接合する。

【0125】2. コーティング：ジルコニアゾル・電融ジルコニアから成るスラリーに浸漬し、スタッコ粒として電融ジルコニアを振りかけ3時間乾燥し初層とする。次いで、コロイダルシリカ・ムライトから成るスラリーに浸漬し、スタッコ粒として溶融シリカを振りかけ2時間乾燥する。この操作を10回繰り返してコーティングを終了する。

【0126】3. 脱ロウ：コーティングした樹脂模型の湯口ヘドライヤーにて熱風をあて、約1時間加熱する。ロストワックス部位を脱ロウすると共に樹脂模型の加熱分解・液化流失を促す。

【0127】4. 1次焼成：脱ロウ後、ガス炉に設置し徐々に昇温、200℃にて30分キープし樹脂模型の加熱分解・燃焼を促す。更に徐々に昇温し550℃にて60分キープし樹脂模型の燃焼焼失を行う。更に徐々に昇

温し1100℃にて樹脂模型の完全燃焼・鑄型の強化を行う。

【0128】5. 2次焼成：鑄型内部の灰分を除去後、電気炉に設置し850℃にて1時間焼成し、鑄型の付着水分を除去する。

【0129】6. 金属溶解：真空溶解鑄造炉の溶解炉にてTi-6.4合金をアルゴンガス気流下に溶解する。溶解温度は1700℃である。

【0130】7. 鑄込み：Ti合金溶解後直ちに鑄込みを行う。鑄込み後炉内にて徐冷する。

【0131】8. 型ばらし：ハンマーにて鑄型をばらし、鑄物を取り出し、湯道を切断後ショットブラスト、サンドブラストにて付着残留耐火物を除去する。

【0132】目視検査：目視にて、鑄物の外観形状・表面のボイド発生・エッジのシャープさ・肉薄部リブ立ち等をチェックする。

【0133】鑄造の第1の実施例において、前記樹脂模型製造の第1の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鑄造工程に準じて鑄造を行う。鑄型の状態・鑄物の状態は目視検査にて評価する。

【0134】鑄造の第2の実施例において、前記樹脂模型製造の第2の実施例に基づいて製造された樹脂模型を

用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0135】鋳造の第3の実施例において、前記樹脂模型製造の第3の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0136】鋳造の第4の実施例において、前記樹脂模型製造の第4の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0137】鋳造の第5の実施例において、前記樹脂模型製造の第5の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0138】鋳造の第6の実施例において、前記樹脂模型製造の第6の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0139】鋳造の第7の実施例において、前記樹脂模型製造の第7の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0140】鋳造の第8の実施例において、前記樹脂模型製造の第8の実施例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0141】鋳造の第1の比較例において、前記樹脂模型製造の第1の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0142】鋳造の第2の比較例において、前記樹脂模型製造の第2の比較例に基づいて製造された樹脂模型を

用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0143】鋳造の第3の比較例において、前記樹脂模型製造の第3の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0144】鋳造の第4の比較例において、前記樹脂模型製造の第4の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0145】鋳造の第5の比較例において、前記樹脂模型製造の第5の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0146】鋳造の第6の比較例において、前記樹脂模型製造の第6の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0147】鋳造の第7の比較例において、前記樹脂模型製造の第7の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0148】鋳造の第8の比較例において、前記樹脂模型製造の第8の比較例に基づいて製造された樹脂模型を用い、上述した精密鋳造工程に準じて鋳造を行う。鋳型の状態・鋳物の状態は目視検査にて評価する。

【0149】反応硬化性樹脂液（B）を用いた樹脂模型による精密鋳造の実施例と比較例を表11～14にまとめ以下に記載する。

【0150】

【表11】

樹脂模型を用いた精密鋳造の実施例と比較例

表-11

| 鋳造実施例比較例No | | 実施例-1 | 比較例-1 | 実施例-2 | 比較例-2 |
|------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 |
| 模型実施例比較例No | | 実施例-1 | 比較例-1 | 実施例-2 | 比較例-2 |
| | | 模型 | 模型 | 模型 | 模型 |
| 鋳型 | 鋳型クラック発生 | OK | 多発 | OK | 多発 |
| | 鋳型割れ発生 | OK | 発生 | OK | 発生 |
| 鋳物 | 鋳物外観形状 | OK | 変形 | OK | 変形 |
| | 鋳物表面のボイド | OK | OK | OK | OK |
| | 鋳物肉厚部位の欠損 | OK | OK | OK | OK |

【0151】

【表12】

樹脂模型を用いた精密鋳造の実施例と比較例

表-12

| 鋳造実施例比較例No | | 実施例-3 | 比較例-3 | 実施例-4 | 比較例-4 |
|------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 |
| 模型実施例比較例No | | 実施例-3 | 比較例-3 | 実施例-4 | 比較例-4 |
| | | 模型 | 模型 | 模型 | 模型 |
| 鋳型 | 鋳型クラック発生 | OK | 発生 | OK | 少々 |
| | 鋳型割れ発生 | OK | 発生 | OK | OK |
| 鋳物 | 鋳物外観形状 | OK | 変形 | OK | やや変形 |
| | 鋳物表面のボイド | OK | OK | OK | OK |
| 物 | 鋳物肉薄部位の欠損 | OK | OK | OK | OK |

【0152】

【表13】

樹脂模型を用いた精密鋳造の実施例と比較例

表-13

| | | 実施例-5 | 比較例-5 | 実施例-6 | 比較例-6 |
|------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 |
| 模型実施例比較例No | | 実施例-5 | 比較例-5 | 実施例-6 | 比較例-6 |
| | | 模型 | 模型 | 模型 | 模型 |
| 鋳型 | 鋳型クラック発生 | OK | 少々 | OK | 発生 |
| | 鋳型割れ発生 | OK | OK | OK | 発生 |
| 鋳物 | 鋳物外観形状 | OK | やや変形 | OK | 変形 |
| | 鋳物表面のボイド | OK | OK | OK | OK |
| 物 | 鋳物肉薄部位の欠損 | OK | OK | OK | OK |

【0153】

【表14】

樹脂模型を用いた精密鋳造の実施例と比較例

表-14

| | | 実施例-7 | 比較例-1 | 実施例-8 | 比較例-5 |
|------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 | 鋳造 |
| 模型実施例比較例No | | 実施例-7 | 比較例-1 | 実施例-8 | 比較例-5 |
| | | 模型 | 模型 | 模型 | 模型 |
| 鋳型 | 鋳型クラック発生 | OK | 多発 | OK | 少々 |
| | 鋳型割れ発生 | OK | 発生 | OK | OK |
| 鋳物 | 鋳物外観形状 | OK | 変形 | OK | やや変形 |
| | 鋳物表面のボイド | OK | OK | OK | OK |
| 物 | 鋳物肉薄部位の欠損 | OK | OK | OK | OK |

【0154】

【発明の効果】ロストワックス法による精密鋳造において、焼失模型となるロウ模型は肉厚1mm以下の部位を有する場合、製作が困難である。これに対して、本発明の樹脂模型では肉厚0.5mmの模型を簡単に製作することができる。つまり、本発明によって極肉薄精密鋳造部品が生産可能となり、カメラ・時計・ひげ剃り・携帯電話などの精密鋳造部品幅広く適応されると言った大きな効果が発現される。

【0155】尚、1mm程度の肉厚を有するロウ模型の場合、その取り扱いには細心の注意を払わなければならない、肉薄部位が破損し易く曲がり・折れやすい等の問題点生じるのに対して、本発明の樹脂模型は、ロウ模型よりも強度・弾力性は遙かに優れており、特に、生産数量が1,000個、10,000個と数が増加すると、ろ

う模型では、細心の注意を払っても非常に困難な作業となるが、本発明の樹脂模型にすることによって、精密鋳造業者にとっては模型の取り扱いが非常に楽になると言った効果がある。

【0156】また、ロウ模型はシャープエッジを出しにくい、本発明の樹脂模型では綺麗なシャープエッジを出すことができる。このように、樹脂模型とすることにより、模型の形状に多様性が出るため、複雑形状な薄物には絶対的な優位性があるものである。

【0157】さらに、ロウ模型は、真夏の温度では形状が崩れる危険性が高いため、恒温室に保存される必要があるが、樹脂模型の場合、真夏の温度でも形状保持には十分な硬度を有するので、恒温室で保存せねばならないほどの厳しい管理は必要がないと云った効果もある。

フロントページの続き

(72)発明者 松村 実
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 阿部 実
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 鈴木 英和
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 田中 誠幸
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 藤井 正人
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内

(72)発明者 鎌田 和樹
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 斎藤 昭雄
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
(72)発明者 菊地原 正人
神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
湘南デザイン株式会社内
Fターム(参考) 4E093 GA07 GA09 GD01 GD03
4J027 AB02 AB06 AB07 AB08 AB14
AB15 AB16 AB17 AB19 AB24
AC02 AC03 AC04 AC06 AC08
AG04 AG09 AG10 AG23 AG27
AG33 BA05 CA10 CA24 CB10
CC02 CC04 CC05 CD01 CD08
4J036 AA01 AD08 AE07 CD09 CD12
DA02 DA04 GA03 GA22 HA02
JA01 JA15 KA01